

ISR PC-9344

国際調査報告で挙げられた 1/9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-200698

(P 2 0 0 3 - 2 0 0 6 9 8 A)

(43) 公開日 平成15年7月15日 (2003.7.15)

(51) Int. Cl. ⁷

B44C 1/175

識別記号

F I

B44C 1/175

テマコード (参考)

A 3B005

F

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全19頁)

(21) 出願番号 特願2002-47258 (P 2002-47258)

(22) 出願日 平成14年2月25日 (2002.2.25)

(31) 優先権主張番号 特願2001-332073 (P 2001-332073)

(32) 優先日 平成13年10月30日 (2001.10.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71) 出願人 392036821
日本デコール株式会社
神奈川県相模原市渋野辺2-25-12

(72) 発明者 川原田 雪彦
千葉県佐倉市大崎台1-20-6-204

(72) 発明者 加藤 真司
神奈川県相模原市東大沼3-26-7

(74) 代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水圧転写用フィルム及び装飾成形品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 被転写体への十分な水圧転写性を有しながら、耐擦傷性や耐薬品性などの優れた表面特性を有する硬化性樹脂層、印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層、被転写体と装飾層とに良好な密着性を有するプライマー層を被転写体に同時に水圧転写でき、かつフィルム表面にべたつきがなく、ロール巻き取りによる保存と流通が可能な水圧転写用フィルムと該水圧転写用フィルムを用いた装飾成形品の製造方法を提供すること。

【解決手段】 親水性樹脂から成る支持体フィルムと前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層とから成り、前記転写層が前記支持体フィルム上に設けた活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層と該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層と該装飾層上に設けた有機溶剤に溶解可能でべたつきのないプライマー層から成り、かつ前記硬化性樹脂層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させたものであることを特徴とする水圧転写用フィルムと該水圧転写用フィルムを用いた装飾成形品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性樹脂から成る支持体フィルムと前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層とから成り、前記転写層が前記支持体フィルム上に設けた活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層と該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層と該装飾層上に設けた有機溶剤に溶解可能でべたつきのないプライマー層から成り、かつ前記硬化性樹脂層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させたものであることを特徴とする水圧転写用フィルム。

【請求項2】 活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させた硬化性樹脂層の架橋密度が $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ で、かつ支持体フィルムと予備硬化された硬化性樹脂層とから成るフィルムの71%伸長時の引張り応力が15N以上40N以下である請求項1に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項3】 予備硬化させた硬化性樹脂層がその完全硬化に必要な活性エネルギー線照射量の0.001%~1%量の活性エネルギー線を照射して予備硬化させたものである請求項2に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項4】 予備硬化させた硬化性樹脂層がポリオール、ポリイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応生成物であるウレタン(メタ)アクリレートから成り、かつ前記ポリオールが(ポリ)アルキレングリコールである請求項3に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項5】 プライマー層が(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルとP-OH結合を少なくとも1個有するリン系化合物とをリン酸エステル化させて得た樹脂組成物からなる請求項1に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項6】 (ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルが、芳香族(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルを固形分換算で80%以上含有する請求項5に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項7】 親水性樹脂から成る支持体フィルムと前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層とから成り、前記転写層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層と該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層と該装飾層上に設けた有機溶剤に溶解可能でべたつきのないプライマー層とから成り、かつ前記硬化性樹脂層の硬化性樹脂を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させた水圧転写用フィルムから、有機溶媒により活性化した前記転写層を被転写体に水圧転写し、次いで転写した前記転写層の硬化性樹脂層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより硬化させることを特徴とする装飾成形品の製造方法。

【請求項8】 活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させた硬化性樹脂層の架橋密度が $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ で、かつ支持体フィルムと予備硬化させた硬化性樹脂層とから成るフィルムの71%伸長時の引張り応力が15N以上40N以下である請求項7に記載の装飾成形品の製造方法。

【請求項9】 予備硬化させた硬化性樹脂層がその完全硬化に必要な活性エネルギー線照射量の0.001%~1%量の活性エネルギー線を照射して予備硬化させたものである請求項8に記載の装飾成形品の製造方法。

【請求項10】 予備硬化させた硬化性樹脂層がポリオール、ポリイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応生成物であるウレタン(メタ)アクリレートから成り、かつ前記ポリオールが(ポリ)アルキレングリコールである請求項9に記載の装飾成形品の製造方法。

【請求項11】 プライマー層が、(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルとP-OH結合を少なくとも1個有するリン系化合物とをリン酸エステル化反応させて得た樹脂組成物からなる請求項7に記載の装飾成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は保護層である硬化性樹脂層、装飾層および密着性を上げる為のプライマー層を一度の水圧転写で被転写体に付与できる水圧転写用フィルムと該水圧転写用フィルムを用いた装飾成形品の製造方法に関する。本発明の水圧転写用フィルム及び該水圧転写用フィルムを用いた装飾成形品の製造方法は、家庭電化製品のハウジング、家具部材、建築部材および自動車用部材などの極めて広い分野での装飾成形品の製造に有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来から三次元形状を有する成形品に絵柄模様などの意匠性に富む装飾層を設ける方法として水圧転写法が知られている。水圧転写法は複雑な形状の成形品にも意匠性に富む装飾層を付与できる、優れた装飾成形品の製造方法である。

【0003】 しかし水圧転写法の問題点は、その工程の煩雑さにある。すなわち、水圧転写法により製造される装飾成形品は、装飾層を被転写体に水圧転写した後、さらに装飾層に保護層としての硬化性樹脂を塗装することが一般的である。このため、インラインでの効率の良い製造が困難で、さらに水圧転写装置の他に塗装設備も必要で、コスト高となることから、水圧転写法による装飾成形品の製造対象品は高級少数品に限られてきた。

【0004】 塗装工程の省略を目的に特許公報3098533号では、あらかじめ親水性の支持体フィルム上に熱可塑性樹脂から成る保護層を装飾層とともに設け、熱可塑性樹脂から成る保護層と装飾層とを同時に被転写体

に水圧転写する技術が開示されている。しかし、該技術では保護層が熱可塑性樹脂、詳しくはブチルアクリレートとエチルアクリレートの共重合体から成るもので、保護層として必要とされる耐溶剤性、耐薬品性および表面硬度などの表面特性を被転写体に十分に付与できるものではなかった。

【0005】特公平7-29084号公報では、ガラス転移温度が0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する化合物及び／又は融点が20~250℃でありラジカル重合性不飽和基を有する化合物からなり、未硬化状態で常温で固体状をなし、且つ非粘着性の塗工層を具備する水圧転写用シートと、該シートを用いて成形体に塗工層を水圧転写した後、電離放射線を照射することにより、塗工層を硬化させる水圧転写用シートの使用方法が開示されている。

【0006】しかし該公報に開示されたガラス転移温度が0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する化合物及び／又は融点が20~250℃でありラジカル重合性不飽和基を有する化合物で未硬化状態において常温で固体状をなし、且つ非粘着性の塗膜を形成する条件を満足する樹脂材料は、現実には入手しにくい問題がある。

【0007】また、水圧転写法により製造される装飾形成品は、水圧転写された装飾層と被転写体との密着性が重要である。例えば、亜鉛めっき鋼板などの金属形成品は塗膜や印刷インキ皮膜との密着性が低いので、水圧転写自体は実施可能なものの、転写された模様が崩れたり、水洗時や乾燥後に塗膜や印刷インキ皮膜が剥がれるという問題がある。そこで、それらの被転写物にプライマー層を予め塗装して転写される塗膜や印刷インキ皮膜との密着性を向上させる方法が行われてきた。

【0008】特公平7-37196号公報には、被転写体の表面に、乾燥はしているが完全硬化には至っていない硬化性樹脂層（プライマー層）を形成させ、水圧転写により水圧転写用フィルムから印刷模様層を該硬化性樹脂層（プライマー層）上に転写した後、印刷模様層を硬化性樹脂でスプレー塗装し、次いで印刷模様層の上下に存在する2つの硬化性樹脂層を完全硬化させる絵付け成形品の製造方法が開示されており、印刷模様層の耐水性や耐湿熱性が改善された絵付け成形品が得られると記載されている。

【0009】しかし、該公報の方法では、被転写体に硬化性樹脂を塗工し乾燥し、更に水圧転写後に更に硬化性樹脂を塗工し乾燥する、従来の水圧転写法の煩雑な工程は改善されないままであった。また該公報に記載のプライマー層に用いられる硬化性樹脂は、従来公知の熱硬化性樹脂や電離放射線硬化性組成物であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、被転写体への十分な水圧転写性を有しながら

ら、耐擦傷性や耐薬品性などの優れた表面特性を有する硬化性樹脂層、印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層、被転写体と装飾層とに良好な密着性を有するプライマー層を被転写体に同時に水圧転写でき、かつフィルム表面にべたつきがなく、ロール巻き取りによる保存と流通が可能な水圧転写用フィルムと、該水圧転写用フィルムを用いる、優れた表面特性の硬化樹脂層と意匠性に富む装飾層とを有する装飾成形品の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、課題を解決するために種々検討したが、水圧転写用フィルムに設けた硬化性樹脂層を予め硬化させると、水圧転写の際に有機溶剤による硬化樹脂層の可溶化ができず、被転写体への水圧転写が不可能であり、一方、硬化程度を低く抑えた硬化性樹脂層ではべたつきが残って、その上に印刷インキ層または塗料層を設けることが困難であった。

【0012】本発明者らは、特公平7-29084号公報に開示された硬化性樹脂による水圧転写の追試を試みたが、公報に記載された樹脂は市販されておらず、同様の機能を有すると思われる樹脂選択には多大の困難があり、その樹脂選択の幅が極めて狭いことが判った。

【0013】また、水圧転写用フィルムに用いられる親水性樹脂から成る支持体フィルムの耐熱性は120℃程度であるため、既存の120℃以下で乾燥可能な低温乾燥型のプライマー樹脂を水圧転写用フィルムに塗工して、転写層として被転写体に水圧転写することを試みたが、該水圧転写用フィルムを水面に浮かせた際に、フィルム上に形成された印刷模様層が水面上に均一かつ良好に延展し難い問題があり、印刷模様層のくずれた転写模様、いわゆる柄流れが発生し、高級な塗膜外観や耐久性を十分に満足させるものは容易に得られなかった。

【0014】そこで、本発明者らは、水圧転写用フィルムに設けた硬化性樹脂層を硬化させる際に、完全硬化に要するエネルギー量よりも低いエネルギー量を硬化性樹脂層に与え、べたつかない程度に硬化性樹脂層を予備硬化させ、この予備硬化させた硬化性樹脂層の上に印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層を、更にこの装飾層の上に特定の構造を有する（ポリ）アルキレングリコールのジグリシジルエーテルと、P-OH結合を少なくとも1個有するリン系化合物との反応生成物からなる樹脂組成物をプライマー層として用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明は、親水性樹脂から成る支持体フィルムと前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層とから成り、前記転写層が前記支持体フィルム上に設けた活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層と該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜が

ら成る装飾層と該装飾層上に設けた有機溶剤に溶解可能でべたつきのないプライマー層から成り、かつ前記硬化性樹脂層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させたものであることを特徴とする水圧転写用フィルムを提供する。

【0016】また本発明は、親水性樹脂から成る支持体フィルムと前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層とから成り、前記転写層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層と該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層と該装飾層上に設けた有機溶剤に溶解可能でべたつきのないプライマー層とから成り、かつ前記硬化性樹脂層の硬化性樹脂を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させた水圧転写用フィルムから、有機溶媒により活性化した前記転写層を被転写体に水圧転写し、次いで転写した前記転写層の硬化性樹脂層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより硬化させることを特徴とする装飾成形品の製造方法を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】 先ず本発明の水圧転写用フィルムの構成要素について以下に詳述する。親水性樹脂から成る支持体フィルムは、水で膨潤または溶解可能な親水性樹脂からなる支持体フィルムである。親水性樹脂から成る支持体フィルムとしては、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、ポリアクリルアミド、アセチルブチルセルロース、ゼラチン、にかわ、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のフィルムが使用できる。

【0018】なかでも一般に水圧転写用フィルムとして用いられているポリビニルアルコールのフィルムが水に溶解し易く、また入手し易く、硬化性樹脂層の印刷にも適しており、特に好ましい。支持体フィルムの厚みは、硬化性樹脂層または硬化性樹脂層と装飾層を設け、かつ水圧転写後の溶解、剥離が容易であるために、10～200μm程度が好ましい。

【0019】次に、親水性樹脂から成る支持体フィルム上に設けられる転写層について説明する。転写層は水圧転写の際に、有機溶剤により活性化されて親水性の支持体フィルムから容易に離れ、被転写体に転移されねばならない。従って、転写層は全体として有機溶剤に溶解可能で疎水性である必要がある。

【0020】本発明の転写層は、親水性樹脂から成る支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な疎水性の層であり、活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層と、該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層と、該装飾層上に設けた有機溶剤に溶解可能でべたつきのないプライマー層から成り、かつ前記硬化性樹脂層

を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化（半硬化）させたものである。

【0021】硬化性樹脂層は、透明であることが本発明の効果を発現できることから好ましい。但し、硬化性樹脂層の透明性は装飾被転写体の要求特性にもよるが、基本的に装飾層の色や柄が透けて見えれば良く、完全に透明であることを要せず、透明から半透明なものまでを含む。

【0022】硬化性樹脂層と装飾層とプライマー層からなる転写層は、水圧転写の前に有機溶剤により活性化させ、十分に可溶化もしくは柔軟化させることが必要である。ここで言う活性化とは、転写層に有機溶媒を塗布または散布することによって、硬化性樹脂層と装飾層とプライマー層から成る転写層を完全には溶解させずに可溶化させ、水圧転写の際に親水性の支持体フィルムから転写層の剥離を容易にすると共に転写層に柔軟性を付与し、転写層の形状を保ったまま、転写層を被転写体表面へ転写させるために、転写層に十分な追従性と密着性を付与することを意味する。

【0023】そのためには、本発明の水圧転写フィルムの転写層を構成する、活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つで硬化可能で透明な硬化性樹脂層は、水圧転写前に、未硬化または完全に硬化させた硬化樹脂層ではなく、予備硬化させた硬化性樹脂層でなければならない。

【0024】次に本発明の硬化性樹脂層について説明する。本発明の水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層は、活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより予備硬化させたものであり、べたつきのない硬化樹脂層を有するものである。本発明で言う硬化性樹脂層の予備硬化の状態をさらに詳細に定めれば、硬化性樹脂の架橋密度が $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ であることが好ましい。

【0025】本発明で言う架橋密度は、以下のようにして求めることができる。

架橋密度＝硬化性樹脂層の密度／架橋間分子量であり、
架橋間分子量＝ $3 \times \text{硬化性樹脂層の密度} \times R \times T \times 10^7$ ／貯蔵弾性率であるので、

架橋密度＝貯蔵弾性率／ $3 \times R \times T \times 10^7$ となる。なお、ここで言う架橋間分子量とは、架橋点間の高分子セグメントの数平均分子量である。

【0026】ここで、貯蔵弾性率は、硬化性樹脂層のガラス転移温度より50℃高い温度における貯蔵弾性率であり、硬化性樹脂層の動的粘弾性を測定することにより求めることができる。Rは気体定数であり、Tは硬化性樹脂層のガラス転移温度より50℃高い温度（絶対温度：単位K）である。

【0027】本発明の水圧転写用フィルムの予備硬化された硬化性樹脂層を構成する硬化性樹脂の架橋密度は $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ であ

ることが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ であることがより好ましい。硬化性樹脂層の架橋密度が $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ より小さいと、硬化性樹脂層は延伸性に優れたものとなるが、水圧転写時に装飾層との境界が不明確となり易い。逆に、架橋密度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ を超えて大きいと、水圧転写に際しての有機溶媒による活性化が十分行われず、転写層の延伸性が劣り、被転写体である成形品表面への転写性と追従性が低下する。

【0028】また本発明の水圧転写用フィルムは、支持体フィルムと硬化性樹脂層とから成るフィルムの71%伸長時の引張り応力が15N以上40N以下であることが好ましい。本発明で言う71%伸長時の引張り応力は、以下のようにして求めることができる。すなわち、厚さ35 μm の支持体フィルム上に厚さ10 μm の硬化性樹脂層を設けて硬化させた後に、該フィルムを25mm \times 90mmのサイズで切り出し、この切り出したサンプルを測定分が長さ35mmとなるように挟み、測定スピード3mm/sで80mmまで伸長させて、60mm伸長時の引張り応力を測定する。

【0029】この測定を10回以上、測定値の標準偏差が0.8N未満になるまで繰り返し、測定値の標準偏差が0.8N未満となったときの測定値の平均値を71%伸長時の引張り応力とする。なお71%とは、下式で表されるサンプル長さに対する伸び長さの割合を意味する。

$$[(60\text{mm} - 35\text{mm}) / 35\text{mm}] \times 100 = 71\%$$

【0030】71%伸長時の引張り応力を基準とするのは、60%以下の伸長では引張り応力が小さいために測定値の振れが大きく、測定データを一定基準内の標準偏差内に収めることが困難であること、80%以上の伸長時では硬化樹脂が破断した場合でも支持体フィルムはまだ破断しないために、支持体フィルムの引張り応力と硬化樹脂の引張り応力を分けることが困難なためである。

【0031】本発明の水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層を予備硬化させた状態での71%伸長時の引張り応力は、上記したように15N以上40N以下であり、20N \sim 30Nであることが好ましく、21N \sim 28Nであることが特に好ましい。71%伸長時の引張り応力が15N未満であると、水圧転写用フィルムの強度が低すぎて、水圧転写時に膜切れなどの問題が生じる。一方、71%伸長時の引張り応力が40Nを超えて大きいと、水圧転写時の延伸性が低く、被転写体への転写性と追従性が低下する。

【0032】本発明の水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層を所望の予備硬化状態にするには、用いる硬化性樹脂層を完全硬化させるに必要なエネルギー量よりも低いエネルギー量を与えることにより実現でき、例えば、活性

エネルギー線硬化性樹脂を用いる場合には、完全硬化させるに必要な活性エネルギー線照射量の0.001% \sim 1%量の活性エネルギー線を照射することにより予備硬化を達成できる。

【0033】この活性エネルギー線の照射量の制御は照射時間の制御等によって容易に行うことができる。例えば、活性エネルギー線硬化性樹脂層を一定の厚さで印刷した基材フィルムの一部を切り取って照射量測定用試料とし、この試料を活性エネルギー線の光源から一定の距離に置いて活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性樹脂層が完全硬化するまでの時間（以下、「完全硬化時間」という）を測定する。

【0034】次いで、上記活性エネルギー線硬化性樹脂層と同一の厚さで設けた基材フィルムの該活性エネルギー線硬化性樹脂層に上記と同じ活性エネルギー線照射装置を用いて、その光源までの距離を前記と等しい距離に設定し、その活性エネルギー線硬化性樹脂層面に先に求めた完全硬化時間の0.001%以上1%以下に相当する時間、同一強度の活性エネルギー線を照射することにより、該樹脂層を予備硬化させることができる。

【0035】完全硬化させるに必要な活性エネルギー線照射量の0.001%未満の照射では、支持体フィルム上に設けた透明な硬化性樹脂層の乾燥が不十分なため、該硬化性樹脂層の上に装飾層を設けることが実質的に不可能である。また、完全硬化させるに必要な活性エネルギー線照射量の1%を超えて照射すると、支持体フィルム上に設けた透明な硬化性樹脂層の乾燥は十分なもの、水圧転写工程における硬化性樹脂層の柔軟性が大幅に低下し、被転写体表面への転写性と追従性が低下する。

【0036】なお本発明でいう、活性エネルギー線とは、可視光、紫外線、電子線、ガンマ線などが挙げられ、特に紫外線が好適であり、紫外線源としては、太陽光線、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が用いられる。

【0037】本発明に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂は、1分子中に活性エネルギー線によって硬化可能な重合性基を有するものであり、これらは、例えば、アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルエステル基、ビニルエーテル基などのビニル重合性基やマレイミド基、エポキシ基、環状カーボネート基、オキセタン基、オキサゾリン基などの開環重合性基が利用可能であるが、これらに限るものではない。

【0038】硬化性樹脂層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂は、特にアクリル系樹脂が好ましく、なかでも2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するアクリレートが好ましい。なお、本発明で言う（メタ）アクリロイル基を有するアクリレートとは、メタアクリロイル基とアクリロイル基のいずれかの基を有する樹脂を意味し、以

下は(メタ)アクリレートと略称する。

【0039】本発明に用いられる(メタ)アクリレートは、塗料用樹脂として一般に使用されている(メタ)アクリレートであれば問題なく使用することができ、具体例を挙げれば、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリアクリル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート、ポリブタジエン(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート、アミノ樹脂(メタ)アクリレート、マレイミド(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0040】本発明においては、硬化性樹脂層が、一般にポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートの反応生成物として得られるウレタン(メタ)アクリレートであることが得られる塗膜性能が優れることから好ましい。

【0041】これらポリオールの具体例としては、塗料用樹脂材料やポリエステル原料に用いられる2価アルコール類であれば、特に制限なく用いることができる。例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-エチルブタン-1, 4-ジオール、

【0042】1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エリスリトール、トリメチロールプロパン、

【0043】ダイマージオールおよび2-ブテン-1, 4-ジオール、ハイドロキノンレゾルシン、ジヒドロキシフェニルエーテル等、更にはこれらポリオールのダイマーやトリマー、ポリオールの重縮合体である(ポリ)アルキレングリコールなどが挙げられる。

【0044】本発明に用いられるウレタン(メタ)アクリレートの製造に用いられるポリオールは、ウレタン(メタ)アクリレートの低粘度化が容易で、かつ経済的にも安価であることから、特に(ポリ)アルキレングリコールであることが好ましく本発明で使用する(ポリ)アルキレングリコールは、従来公知の種々のものを使用することができる。

【0045】(ポリ)アルキレングリコールの具体例としては、ビスフェノールAオキシアルキレングリコール付加物、ビスフェノールADオキシアルキレングリコール付加物、ビスフェノールFオキシアルキレングリコール付加物、水添ビスフェノールAオキシアルキレングリコール付加物、フェノールノボラックのオキシアルキレングリコール付加物、クレゾールノボラック型樹脂のオキシアルキレングリコール付加物、多価フェノールオキ

シアルキレングリコール付加物、芳香族多価アルコールのオキシアルキレングリコール付加物、芳香族性窒素含有複素環化合物のオキシアルキレングリコール付加物等の芳香族(ポリ)アルキレングリコールや、エチレングリコール、プロピレングリコールポリテトラメチレングリコールなどの脂肪族(ポリ)アルキレングリコール等が挙げられる。

【0046】本発明のウレタン(メタ)アクリレートの製造に用いられる(ポリ)アルキレングリコールは、なかでも芳香族(ポリ)アルキレングリコールが好ましく、芳香族(ポリ)アルキレングリコールを固形分換算で80%以上含有することが特に好ましい。さらに、芳香族(ポリ)アルキレングリコールの中でも、特にビスフェノール類オキシアルキレングリコール付加物が好ましく、ビスフェノールAのオキシアルキレングリコール付加物が特に好ましい。

【0047】用いる(ポリ)アルキレングリコールの分子量範囲は、特に限定されるものではないが、数平均分子量として400~3000が好ましい。これは、数平均分子量400以下では、製造されるウレタン(メタ)アクリレートの柔軟性が不足し、数平均分子量3000以上では製造されるウレタン(メタ)アクリレートが常温で固体もしくは固体と液体の共存状態となり、作業性が著しく低下するためである。

【0048】またウレタン(メタ)アクリレートの製造に用いられるポリイソシアネートは1分子中にイソシアネート基を平均2個以上有し、且つ数平均分子量(ポリスチレン換算の値)が10,000以下、好ましくは5,000以下、特に好ましくは2,000以下のものである。これらはジイソシアネートもしくは3価以上のイソシアネート化合物を必須のイソシアネート化合物成分として含む。

【0049】ジイソシアネートの具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、水素添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類が挙げられる。

【0050】3価以上のイソシアネート化合物の具体例としては、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトカプロエート、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサンなどの脂肪族トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトナフタレンなどの芳香族トリイソシアネート、ジイソシアネート類を環化三量化せしめて得られる、いわゆるイソシアヌレート環構造を有するポリイソシアネート類が挙げられる。

【0051】更に、3価以上のポリイソシアネート化合物は、2価以上のポリイソシアネートの2量体もしくは3量体、これらの2価または3価以上のポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等とをイソシアネート基過剰の条件で反応させる付加物等、さらにはこれらのイソシアネート化合物の遊離のイソシアネート基をフェノール類、オキシム類、ラクタム類、アルコール類、メルカプタン類などのブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートや、遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られる、ビウレット構造を有するポリイソシアネート類、

【0052】2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート、3-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネートもしくは(メタ)アクリロイルイソシアネートの如きイソシアネート基を有するビニルモノマーの単独重合体、またはこれらのイソシアネート基含有ビニルモノマーを、これらと共重合可能な(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系もしくはフルオロオレフィン系ビニルモノマー類などと共重合せしめて得られる、それぞれ、イソシアネート基含有のアクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体などのような、種々のビニル系共重合体類などとも併用することができる。

【0053】また、ウレタン(メタ)アクリレートの製造に用いられる水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブチル等のアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数2~8のヒドロキシアシルエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸とのモノエステル；

【0054】ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオールとアクリル酸2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和モノマーとのモノエーテル、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような酸無水基含有不飽和化合物とエチレングリコール、等のグリコール類とのモノエステル化合物またはジエステル化合物；

【0055】ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアシルビニルエーテル類、アリールアルコール、 α 、 β -不飽和カルボン酸と α -オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物、アクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルと酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸、脂肪酸のような塩基酸との付加物、上記の水酸基含有モノマーとラクトン類(例えば ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等)との付加物等を挙げることができ、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが好ましく、アクリル酸2-ヒドロキシエチルの水酸基はイソシアネートとの反応性

が大きく、アクリル二重結合の反応性も高いので、アクリル酸2-ヒドロキシエチルが特に好ましい。

【0056】ウレタン(メタ)アクリレートの製造の際のポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートの配合比は、特に制限はないが、ポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリレート中の水酸基1当量あたりにポリイソシアネート中のイソシアネート基が0.5~2.0当量の範囲が好ましい。

【0057】本発明の製造方法により得られる硬化樹脂層を有する成形品の光沢をより一層高めるためには、用いるウレタン(メタ)アクリレートを構成するモノマーあるいはポリマー成分としてジアリル化合物を含むことが好ましい。このジアリル化合物としては、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ジアリル酢酸、マレイン酸ジアリル、ジアリルカルビノール、ジアリルエーテル、ジアリルクロシラン等が挙げられるが、共重合体の安定性や原料化合物の入手しやすさといった観点から、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリルが好ましい。

【0058】ジアリル化合物のウレタン(メタ)アクリレートへの仕込み量は0.5~30質量%が好ましい。これは、ジアリル化合物の仕込み量を0.5質量%以上とすることにより、光沢が充分なものとなり、ジアリル化合物の仕込み量を30質量%以下とするのは、30質量%を越えると製造時に反応装置内で反応混合物のゲル化の危険性が増大するからである。

【0059】本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレートには、更に必要に応じて、最終的に得られる物性に影響しない範囲で、ウレタン(メタ)アクリレートを構成するモノマーあるいはポリマー成分として共重合可能な他のビニル系モノマーとして、公知慣用の種々のビニル系モノマーを添加することができる。

【0060】ウレタン(メタ)アクリレートの製造法としては、無溶媒もしくは必要に応じて、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、イソブタノール、n-ブタノール等のアルコール類、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類、セロソルブ、セロソルブアセテート等のエーテル類等の有機溶剤中で、無触媒もしくはN、N'-アゾビスジイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化化合物等のラジカル重合開始剤、n-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤等を用いて、前述のモノマー成分を、反応温度約40~120℃で、約1~30時間反応させる。

【0061】これら(メタ)アクリレートは、単独で用いても良いし、混合可能な範囲でブレンドして用いても良い。なかでもさらに、後述する熱硬化性ポリマーまたはオリゴマーと混合可能な範囲でブレンドして用いても良い。

【0062】これらの活性エネルギー線硬化性樹脂を含

硬化性樹脂層は、必要に応じて、公知慣用の光重合開始剤、光増感剤が含まれて良い。かかる光重合開始剤の代表的なものとしては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン系化合物；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系化合物；

【0063】ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系化合物；2, 4-ジメチルチオキサントンの如きチオキサントン系化合物；4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系化合物などの各種の化合物が挙げられる。かかる光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルの如きアミン類が挙げられる。

【0064】光重合開始剤は、一般に、紫外線を用いる場合に必要であり、他の電子線などの活性エネルギー線を使用する場合には不要である。この光重合開始剤としては特に制限なく、各種公知のものを使用することができ、その使用量は用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に対して、通常0.5～15質量%、好ましくは1～8質量%を用いる。

【0065】次に、硬化性樹脂層を加熱により予備硬化させる場合について述べる。熱硬化性樹脂を用いて、加熱により硬化性樹脂層を予備硬化させる場合には、完全硬化せしめる温度と加熱時間の2条件が熱硬化性樹脂の樹脂組成と複雑に関連するため、前述の活性エネルギー線硬化性樹脂を用いた場合のような一義的な表現は困難であるが、目安として完全硬化せしめる温度と、同温度において加熱硬化時間を完全硬化せしめる硬化時間の40%以下に設定することで所望の予備硬化状態を実現できる。

【0066】硬化性樹脂層に用いる熱硬化性樹脂も活性エネルギー線硬化性樹脂の場合と同様に、印刷性または塗工性が必要であることから、硬化前の樹脂の分子量は高いほうが好ましく、具体的には質量平均分子量1000～100,000が好ましく、さらに好ましくは3,000～30,000である。この領域で、かつ分子凝集性の高い樹脂であれば印刷または塗工時の十分な乾燥性が得られる。

【0067】用いる熱硬化性樹脂としては、熱により反応しえる官能基を1分子中に2つ以上有する化合物であるか、または主剤となる熱硬化性化合物に架橋剤となる熱硬化性化合物を配合したものである。熱により反応しえる官能基としては、例えば、N-メチロール基、N-アルコキシメチル基、アミノ基、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、エポキシ基、メチロール基、酸無水物、炭素-炭素二重結合含有化合物等が挙げられる。

【0068】炭素-炭素二重結合を分子内に有し連鎖重合による架橋反応が可能なものは、エネルギー線硬化性樹脂と同種の硬化性樹脂であり、これらの硬化性樹脂と加熱によってラジカルソースを発生する開始剤とを組み合わせることにより熱硬化性樹脂とすることができる。この際の開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどの通常のラジカル開始剤が用いられる。

【0069】主剤と硬化剤の組み合わせは、特に限定されるものではないが、例えば、水酸基やアミノ基を有する主剤と硬化剤としてイソシアネート、水酸基やカルボキシル基を有する主剤と、硬化剤としてN-メチロール化またはN-アルコキシメチル化メラミン、ベンゾグアナミン等のアミノ樹脂、エポキシ基や水酸基を有する主剤と、硬化剤として無水フタル酸の如き酸無水物、カルボキシル基や炭素-炭素二重結合、ニトリル基、エポキシ基を有する主剤と、硬化剤としてフェノール樹脂、カルボキシル基やアミノ基を有する主剤と、硬化剤としてエポキシ基含有化合物などを用いることができる。

【0070】しかしながら、これらの熱硬化性樹脂は加熱しなくとも保存中に徐々に硬化反応が進行するものが多く、保存期間中に硬化反応が進むと、活性剤による転写層の活性化が十分行われず、水圧転写不良を起こす原因となる。このため、常温硬化型の熱硬化性樹脂は好ましくなく、熱硬化性樹脂の中でも主剤としてポリオール、硬化剤としてブロックイソシアネートを用いた系が好ましい。

【0071】ポリオールとしては、アクリルポリオール、ポリp-ヒドロキシスチレン、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール共重合体などがあげられるが、特にアクリルポリオールが好ましい。

【0072】ブロックイソシアネートとしてはイソシアネート基をアルコールなどのブロック基で保護したものをを用いることができ、これらのブロック基には、フェノール、クレゾール、芳香族第2アミン、第3級アルコール、ラクタム、オキシムなどが挙げられる。これらのブロックイソシアネートは、加熱によってアルコールなどのブロック基が遊離するため、これらブロック基の遊離温度以上の加熱によって、始めて架橋反応が開始される。

【0073】本発明の硬化性樹脂層に用いる熱硬化性樹脂は、アクリルポリオールを主剤とし、ブロックイソシアネートを硬化剤として用いたものが特に好ましい。本発明で好ましく用いられるアクリルポリオールの質量平均分子量は、3,000～100,000が好ましく、さらに好ましくは10,000～70,000である。本発明で好ましく用いられるブロックイソシアネートは、親水性樹脂から成る支持体フィルムの耐熱温度を考慮して、標準的な完全硬化条件が130℃×30分以内

であるブロックイソシアネートを用いることが好ましい。

【0074】また、硬化性樹脂層に非粘着性の熱可塑性樹脂を添加することは、硬化性樹脂層の乾燥性向上に効果的である。しかし、熱可塑性樹脂の添加は硬化性樹脂の硬化反応を阻害する懸念があることや、水圧転写される前に散布される有機溶剤量の増量につながる問題点があるので、硬化性樹脂層の樹脂量100質量部に対して非粘着性の熱可塑性樹脂は70質量部を超えない範囲で添加することが好ましい。

【0075】非粘着性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステルなどが挙げられる。なかでも、ポリアクリレート、ポリスチレン、およびポリ塩化ビニル酢酸ビニル共重合体はTgが高く、乾燥性向上に好ましい。さらに透明性、耐溶剤性および耐擦傷性に優れるポリメチルメタクリレートを主成分としたポリ(メタ)アクリレートが特に好ましく、質量平均分子量30,000以上300,000以下のポリメチルメタクリレートが好ましく、150,000以上300,000以下のものが更に好ましく用いられる。

【0076】次に、本発明の装飾層について説明する。本発明の印刷インキ皮膜または塗料皮膜からなる装飾層の形成に用いる印刷インキまたは塗料は、硬化性樹脂層に対して印刷または塗工が可能な印刷インキまたは塗料であり、さらに硬化性樹脂層と同様に有機溶媒によって活性化され、被転写体に水圧転写される際に十分な柔軟性が得られることが必要である。

【0077】これらの印刷インキまたは塗料に用いるワニス用樹脂は、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂(塩ビ、酢ビ共重合樹脂)、ビニリデン樹脂(ビニリデンクロライド、ビニリデンフルオネート)、エチレン-ビニルアセテート樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレン-アクリル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく用いられ、中でも、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体樹脂およびエチレンビニルアセテート樹脂が特に好ましく用いられる。

【0078】装飾層中の印刷インキまたは塗料の着色剤は、顔料が好ましく、無機系顔料、有機系顔料のいずれも使用が可能である。さらに、金属切削粒子のペーストや蒸着金属膜から得られる金属細片を顔料として含んだ金属光沢インキの使用も可能である。これらの金属としては、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)、真鍮(Cu-Zn)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、ニッケルクロム(Ni-Cr)およびステンレス(SUS)等が好ましく用い

られる。これらの金属細片は、分散性、酸化防止やインキ層の強度向上のためにエポキシ樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、ニトロセルロース等のセルロース誘導体などで表面処理を行っていても良い。

【0079】次に、本発明のプライマー層について説明する。本発明のプライマー層は、特に(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルと、P-OH結合を少なくとも1個有するリン系化合物とを、(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルのエポキシ基1当量に対して、リン系化合物の水酸基が0.05当量以上1.0当量以下となる割合で、リン酸エステル化反応させて得られる樹脂組成物からなるものが好ましい。

【0080】本発明のプライマー層を構成する(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルは、従来公知の種々のものを使用することができる。具体的には、ビスフェノールAオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールADオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、

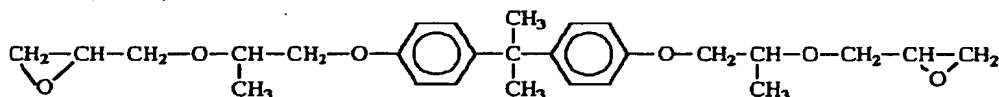
【0081】フェノールノボラックのオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型樹脂のオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、多価フェノールオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、芳香族多価アルコールジグリシジルエーテルのオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテル、芳香族性窒素含有複素環化合物のオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテルなどの芳香族(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテル、

【0082】ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールのジグリシジルエーテルなどの脂肪族(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられ、中でも芳香族(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルが好ましい。特にビスフェノール類のオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテルが好ましく、ビスフェノールAのオキシアルキレン付加物のジグリシジルエーテルが更に好ましい。

【0083】本発明で使用する(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルの(ポリ)アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのいずれか1つであればよく、エチレングリコールあるいはポリエチレングリコールと、プロピレングリコールあるいはポリプロピレングリコールと、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコ

ールとの任意の組み合わせが使用できる。

【0084】具体的には、ビスフェノールAオキシエチレン2m o 1付加物のジグリシジルエーテル、例えば、下記に構造式を例示する、化1のビスフェノールAオキ



【0086】ビスフェノールAオキシエチレン2m o 1オキシプロピレン3m o 1付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールAオキシエチレン5m o 1オキシプロピレン4m o 1付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールADオキシエチレン2m o 1オキシ付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFオキシプロピレン5m o 1付加物のジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAオキシプロピレン3m o 1付加物のジグリシジルエーテル、フェノールノボラックオキシエチレン6m o 1付加物のジグリシジルエーテル、

【0087】クレゾールノボラック型樹脂のオキシプロピレン4m o 1付加物のジグリシジルエーテル、多価フェノールのオキシプロピレン2m o 1付加物のジグリシジルエーテル、芳香族多価アルコールのオキシプロピレン2m o 1付加物のジグリシジルエーテル、芳香族性窒素含有複素環化合物のオキシプロピレン2m o 1付加物のジグリシジルエーテル等が挙げられ、特にビスフェノール類オキシプロピレン2m o 1付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0088】本発明で使用するP-OH結合を少なくとも1個有するリン系化合物としては、オルトリン酸のモノエステルがある。リン酸のモノエステルの好適例には、リン酸モノブチル、リン酸モノアミル、リン酸モノニル、リン酸モノセチル、リン酸モノフェニル、及びリン酸モノベンジルがある。

【0089】ここで有用なリン系化合物には、水和されたリン酸から純粋なリン酸、即ち、約70%~約100%のリン酸、好ましくは約85%のリン酸が包含される。その理由は工業的に入手しやすいからである。種々の縮合された形態のリン酸等価物、例えば、リン酸の重合部分無水物またはエステル、ピロリン酸、トリリン酸等が用いられる。

【0090】これらのリン系化合物と、(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルとの反応に際し、反応物の比は任意の比率で選択することが可能であるが、エポキシ基1当量に対して、リン系化合物の水酸基が0.05当量以上1.0当量以下であることが好ましい。0.05当量未満の場合は化合物自身不安定であり、逆に1.0を越えると特にエポキシ当量が2.40以下の(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルを用いた場合、反応の制御が困難になるのでいずれも好ましくない。

【0091】また、一塩基酸と(ポリ)アルキレングリ

シプロピレン2m o 1付加物のジグリシジルエーテル

【0085】

【化1】

コールのジグリシジルエーテル(P1)のエポキシ基の一部を反応させ、後にリン系化合物と反応させてもよい。ここで用いる一塩基酸としては、例えば、プロピオン酸、ネオデカン酸(パーサチック酸)、ステアリン酸等の(C1~C18)のアルキルモノカルボン酸、または、アクリル酸、メタクリル酸、動植物油脂肪酸等の(C2~C18)のアルケニルモノカルボン酸、乳酸等のヒドロキシアルキルモノカルボン酸、安息香酸等の芳香族モノカルボン酸等が挙げられる。

【0092】反応温度は、25℃~150℃、好ましくは50℃~100℃の反応温度が使用される。反応温度が25℃未満の場合は反応が遅く、逆に150℃を越えると反応の制御が困難になるのでいずれも好ましくない。この反応は、通常不活性な溶媒存在下で行なわれる。

【0093】用いる溶剤としては、トルエン等の芳香族溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶媒、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のエーテル化合物、酢酸エチル、ブチルジグリコールアセテート等のエステル類またはハロゲン溶剤等の活性水素を含有していない溶剤が挙げられる。

【0094】不活性な溶媒の使用量は、(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルに対して0.1~20倍、好ましくは0.5~2倍である。使用量が0.1倍未満の場合は基質濃度が高すぎて反応の制御が困難であり、逆に20倍を越えると不経済となるのでいずれも好ましくない。

【0095】反応を行う際、仕込み順序に制限はないが、好ましくは、(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルと不活性な溶媒の混合物にリン酸を滴下、前記温度に昇温させる。

【0096】反応の終点は、例えば、滴定によってオキシラン酸素が実質上残存しないことで確認することができる。本反応で得られた化合物はそのままフィルム塗装に供することができる。また水洗及び減圧下での低沸成分留去、またはそのまま低沸成分を留去することにより単離することもできる。更に純度の高いものを得るために、溶媒を用いて再結晶化することも可能である。

【0097】本発明のプライマー層に用いる、(ポリ)アルキレングリコールのジグリシジルエーテルとP-OH結合を少なくとも1個有するリン系化合物とをリン酸

エステル化反応させて得た樹脂組成物は、活性エネルギー線照射や加熱で硬化させなくても、べたつきがなく、プライマー層として被転写体と硬化性樹脂層あるいは装飾層と十分な密着性を示すものである。

【0098】次に本発明の水圧転写用フィルムの層構造とその積層方法について述べる。プライマー層、装飾層および硬化性樹脂層の塗工方法はいずれも、グラビアコーター、グラビアリバースコーター、フレキシコター、プランケットコーター、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、キスタッチコーターまたはコンマコーターを用い塗工することが出来る。また、スプレー塗装によっても塗工可能である。しかし、装飾層の柄模様を印刷する場合は、グラビア印刷、フレキシ印刷、オフセット印刷またはシルク印刷することが好ましい。

【0099】これらの硬化性樹脂層や装飾層は、それぞれ1回の印刷や塗工だけでなく、2回以上の複数の印刷や塗工によって形成されてよく、例えば、多色刷り印刷機などで可能な範囲で多層印刷すればよい。グラビア印刷においては、印刷インキの粘度が低いため、1回に積層できる膜厚に限られ、多色刷り機による重ね印刷が必要となる。特に硬化性樹脂層は、3 μ m以上の厚みが好ましいため、複数の重ね印刷によって所望の膜厚に積層する。一方、コンマコーターのように厚塗りが可能なコーターにおいては、1回の塗工だけでも所望膜厚とすることができる。重ね刷りする装飾層においてもベタ層と柄模様層を重ね刷りして積層することが一般的である。

【0100】硬化性樹脂層の乾燥膜厚は、保護層として十分な表面特性を示し、かつ硬化性樹脂の乾燥性や水圧転写時の活性化が良好であるためには、3~100 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは、5~70 μ mである。印刷インキ被膜または塗膜からなる装飾層の乾燥膜厚は、良好な装飾性と水圧転写時の活性化が可能であるためには、0.5~15 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは、1~7 μ mである。なお、本発明で言う装飾層には、顔料や絵柄模様を含まないクリアニス層をも含んでいる。プライマー層の乾燥膜厚は、装飾層と被転写体との十分な密着性を保持し、かつ水圧転写時の活性化が良好であるためには、1~200 μ mであることが好ましく、更に好ましくは、3~80 μ mである。

【0101】次に本発明で用いる水圧転写用フィルムの製造方法の概略を示す。

(1) 親水性樹脂から成る支持体フィルム上に、塗工または印刷により硬化性樹脂層を形成する。

(2) 硬化性樹脂層を下記(a)と(b)の少なくとも1つで予備硬化させる。

(a) 完全硬化に必要な活性エネルギー線照射量の0.001%~1%照射量の活性エネルギー線を照射する。

(b) 完全硬化に必要な加熱硬化条件よりも穏和な条

件、例えば、硬化温度で完全硬化時間の40%以下の加熱時間で加熱する。

(3) 予備硬化させた硬化性樹脂層の上に塗工または印刷により装飾層を形成する。

(4) 装飾層上に塗工または印刷によりプライマー層を形成する。

【0102】かくして得られた本発明の水圧転写用フィルムは、ロールとして巻き取って、遮光紙で覆い、倉庫等の暗所に保管すれば硬化反応が不用意に進行することではなく、かつ有機溶媒により硬化性樹脂層または硬化性樹脂層と装飾層とが活性化されて水圧転写可能なものであり、積極的に紫外線や太陽光に曝さない限り十分な貯蔵安定性と流通性とを有するものである。

【0103】次に、本発明の水圧転写用フィルムを用いる装飾成形品の製造方法について説明する。本発明の水圧転写用フィルムは、従来の水圧転写用フィルムの水圧転写方法と同様な方法での使用が可能であり、本発明の水圧転写用フィルムを用いた硬化樹脂層を有する成形品の製造方法は、概略以下に示す通りである。

【0104】(1) 本発明の水圧転写用フィルムを親水性樹脂から成る支持体フィルムを下にし、プライマー層を上にして水槽中の水に浮かべ、前記支持体フィルムを水で溶解もしくは膨潤させる。

(2) 水圧転写用フィルムのプライマー層に有機溶媒を塗布または噴霧することにより、プライマー層と装飾層と硬化性樹脂層とから成る転写層を活性化させる。なお、転写層の有機溶媒による活性化は水圧転写用フィルムを水に浮かべる前に行っても良い。

(3) 前記水圧転写用フィルムのプライマー層面に被転写体を押しつけながら、前記被転写体と前記水圧転写用フィルムを水中に沈めて行き、水圧によって転写層を前記被転写体に密着させて転写する。

【0105】(4) 水から出した被転写体の硬化性樹脂層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一つにより硬化させ、硬化樹脂層を有する成形品を得る。

【0106】本発明の装飾成形品の製造方法は、従来の水圧転写法に比べ、プライマー層、装飾層及び硬化性樹脂層を同時に被転写体に形成できる利点を有する。また製造現場に塗装ブースを設ける必要がない設備上の利点も有する。

【0107】水圧転写に使用する水槽中の水は、プライマー層、装飾層および硬化性樹脂層を転写する際に、プライマー層、装飾層および硬化性樹脂層を被転写体に密着させる為の水圧媒体として働く他、被転写体に密着可能なまで親水性樹脂から成る支持体フィルムを膨潤または溶解させるものであり、具体的には、水道水、蒸留水、イオン交換水などの水で良く、また用いる支持体フィルムによっては、水にホウ酸等の無機塩類やアルコール類を10%以内の範囲で溶解させたものでもよい。

【0108】転写層の活性化に用いる有機溶剤は、水圧

転写工程が終了するまで蒸発しないことが重要である。本発明の硬化性樹脂層を有する水圧転写用フィルムの活性化に用いる有機溶剤は、従来の水圧転写法に用いるものと同様なものを用いることができ、具体的には、トルエン、キシレン、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトールアセテート、カルビトール、カルビトールアセテート、セロソルブアセテート、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0109】この有機溶剤中に印刷インキまたは塗料と被転写体との密着性を高めるために、若干の樹脂成分を含ませてもよい。例えば、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂といった、インキのバインダーに類似の構造のものを1~10%含ませることによって密着性が高まることがある。

【0110】被転写体に転写層を転写後、支持体フィルムを水で溶解するか、洗浄や物理・化学的手段により剥離する。洗浄、溶解方法は、従来の水圧転写方法と同様に、水流、好ましくはウォータージェットで支持体フィルムを溶解、剥離させる。

【0111】水圧転写後の被転写体の乾燥工程では、熱硬化性樹脂からなる硬化性樹脂層ならば、乾燥とともに硬化性樹脂層の硬化を行うことができる。硬化時間は、組成、硬化剤の種類にもよるが、数分から1時間以内に硬化が進むものが工程上好ましい。

【0112】一方、活性エネルギー線硬化性樹脂からなる硬化性樹脂層の場合は、乾燥後に活性エネルギー線照射を行い、硬化性樹脂層の硬化を行う。この際、遠赤外線と同時に照射し乾燥しながら硬化を進めるような紫外線または電子線照射機であれば、硬化工程を短縮できる。

【0113】被転写体の材質は、水中に沈めても形状が崩れたりせず品質上問題を起こさないレベルの防水性があれば良く、金属、各種のプラスチック、木材、パルプモールドまたはガラスなどであって良い。

【0114】本発明の水圧転写用フィルムおよびそれを用いた装飾形成品の製造方法が適用できる分野としては、テレビ、ビデオデッキ、ラジオカセット、コンピューター、各種のディスプレイ、プリンター、ファックス機、電話機、各種のOAドライブ、スキャナー、ラジオ・テレビチューナー、ステレオコンポ、ポータブルCDやMDプレーヤー、BSアンテナ、携帯電話、冷蔵庫、各種の温調ファンヒーター、加湿器、空気清浄器、家具調こたつ、電気スタンド、

【0115】各種の家庭用照明器具、カメラ類、洗濯機、衣類乾燥機、コーヒーマーカー、食器洗い機、電子レンジ、オーブントースター、電気ポット、炊飯ジャー、掃除機、ジューサーミキサー、時計、ひげ剃り機、ドライヤー、体重計、血圧計、マッサージ器などの家庭

電化製品のハウジング部分などが挙げられる。

【0116】また家具の部材やバスタブ、システムキッチン、扉、窓枠、廻り縁、幅木などの建築部材にも適用できる。汎用性の高いものとしては、筆箱、ボールペン、シャープペンシル、電卓、電子手帳、ファイル、CDケース、フロッピー（登録商標）ディスク、テーブルタップ、鉛筆削り、定規などの雑貨・文房具や電動ドリル、ドライバーの柄などの工具にも利用可能である。

【0117】さらに、自動車内装パネル、自動車外板、アルミホイール、樹脂ホイールキャップ、スキーキャリア、自動車用キャリアバッグ等の自動車用部材、ゴルフクラブ、ゴルフボール、ヨットなどの船舶部品、スキー板、スノーボード、ヘルメット、ゴーグル、墓石、モニュメントなど、極めて広い分野の装飾形成品の製造方法として有用である。

【0118】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明する。特に断わりのない限り「部」、「%」は質量基準である。

【0119】（硬化性樹脂層の架橋密度の測定方法）100mm×200mm×3mm厚のポリプロピレン板上に各実施例及び各比較例に記載されている組成の硬化性樹脂組成物を、同様の乾燥膜厚となるようにパーコーターにて塗工し、それぞれ同様の条件にて硬化させた。硬化後、直ちに硬化樹脂をポリプロピレン板から剥離し、剥離した硬化樹脂の動的粘弾性を粘弾性測定装置(Rheometrics社製 RDS-II)にて、ガラス転移温度を求めた。次にこのガラス転移温度より50℃高い温度における貯蔵弾性率から、下式に従って架橋密度を求めた。

【0120】

$$\text{架橋密度} = \text{貯蔵弾性率} / 3 \times R \times T \times 10^7$$

ここで、Rは気体定数であり、Tは硬化した樹脂組成物のガラス転移温度より50℃高い温度（絶対温度：単位K）である。

【0121】＜水圧転写後の成形品の試験方法＞

（転写性）水圧転写済サンプルの3次元立体成形物でのインキ転写性について、模様再現面積率により以下のように目視評価した。

○：模様再現面積率95%以上（インキ転写性良好）

△：模様再現面積率80%95%以下（インキ転写性やや良好）

×：模様再現面積率80%未満（インキ転写性不良）

【0122】（密着性）亜鉛メッキ鋼板（平板：100mm×100mm×0.5mm）あるいはABS樹脂板（平板：100mm×100mm×3mm）に対して、前述の方法により、水圧転写を実施したサンプルについて、基盤目テープ法(JIS K5400)に準じてインキ密着性を評価（10点満点）した。

【0123】（耐引掻き傷性）JIS-K5401「塗膜用鉛筆引き掻き試験機」を用いて塗膜強度を測定した。芯の長さは3mm塗膜綿との角度45度、荷重1k

g、引き掻き速度0.5mm/分、引き掻き長さ3mm、使用鉛筆は三菱ユニとした。

【0124】(表面光沢)60度鏡面光沢度(JISK5400)を測定した。

【0125】(耐擦傷性)亜鉛メッキ鋼板(平板:100mm×100mm×0.5mm)あるいはABS樹脂板(平板:100mm×100mm×3mm)に対して、前述の方法により、水圧転写を実施したサンプルについて、ラビング試験機(荷重800g)により、乾拭き100回後の表面光沢保持率を評価した。

【0126】(耐洗剤性)亜鉛メッキ鋼板(平板:100mm×100mm×0.5mm)あるいはABS樹脂板(平板:100mm×100mm×3mm)に対して、前述の方法により、水圧転写を実施したサンプルについて、マジックリン原液(花王株式会社、住居用洗剤)を含ませた脱脂綿を用いてラビング試験(荷重800g、往復100回)を実施し、試験後の表面光沢保持率を測定した。

【0127】(熱水処理後の密着性)水圧転写したサンプルを熱水(水温98℃)中で30分間加熱処理し、次いで塗膜にカッターで1×1mmの基盤目を100個つくり、その部分に粘着テープを貼った後、この粘着テープを急速に剥離し、塗膜の剥離状態を目視により観察して、次に示す3段階にて評価した。

【0128】

○:剥離が全く認められなかった。

△:全体の1~30%が剥離した。

×:全体の31~100%が剥離した。

【0129】(熱水処理後の光沢保持率)水圧転写したサンプルを熱水(水温98℃)中で30分間の熱処理し、次いで光沢計で60度グロスを測定して熱水処理前後での光沢保持率を算出した。

【0130】[合成例1]ウレタン(メタ)アクリレート(UA-1)の合成

ビスフェノールA-EO付加物(数平均分子量1500、日本油脂株式会社製DA-15)300部、イソホロンジイソシアネート133部、2-ヒドロキシエチルアクリレート93部を窒素雰囲気下60℃で12時間反応させ、ウレタン(メタ)アクリレート(UA-1)を得た。

【0131】[合成例2]ウレタン(メタ)アクリレート(UA-2)の合成

ビスフェノールA-EO付加物(数平均分子量1000、日本乳化剤株式会社製BA-17)400部、ヘキサメチレンジイソシアネート(住化バイエルウレタン株式会社製、デスモジュールW)786部、2-ヒドロキシエチルアクリレート464部を、窒素雰囲気下60℃で12時間反応させ、ウレタン(メタ)アクリレート(UA-2)を得た。

【0132】[合成例3]ウレタン(メタ)アクリレー

ト(UA-3)の合成

ポリエチレングリコール(数平均分子量1000、日本油脂株式会社製PEG#1000)400部、イソホロンジイソシアネート666部、2-ヒドロキシエチルアクリレート464部を、窒素雰囲気下60℃で12時間反応させ、ウレタン(メタ)アクリレート(UA-3)を得た。

【0133】[合成例4]プライマー(P-1)の合成
ビスフェノールAオキシプロピレン2mol付加物ジグリシジルエーテル(共栄社化学株式会社製エポライト3002)430部とメチルエチルケトン240gを窒素ガス置換した4つ口フラスコに仕込み、攪拌溶解しながら65℃まで昇温した。液温を65℃に保ちつつ、この中に85%リン酸25gと蒸留水15.4gおよびメチルエチルケトン43gを混合溶解したものを1時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、更に同温度で6時間攪拌し、固形分30%の樹脂組成物(P-1)を得た。得られた樹脂組成物は酸価24、数平均分子量約4000であった。

【0134】[合成例5]プライマー(P-2)の合成
ポリプロピレングリコール(数平均分子量400)ジグリシジルエーテル(共栄社化学株式会社製エポライト400P)400部とメチルエチルケトン230gを窒素ガス置換した4つ口フラスコに仕込み、攪拌溶解しながら65℃まで昇温した。液温を65℃に保ちつつ、この中に85%リン酸25gと蒸留水15.4gおよびメチルエチルケトン43gを混合溶解したものを1.5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、更に同温度で8時間攪拌し、固形分30%の樹脂組成物(P-2)を得た。得られた樹脂組成物は酸価22、数平均分子量約5000であった。

【0135】(実施例1)厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの上に下記組成の硬化性樹脂組成物Aをコンマコーターにより塗工し、40g(固形分)/m²の硬化性樹脂層を塗工した後、紫外線を照射して予備硬化させた。予備硬化させた硬化性樹脂層の上に下記の処方の印刷インキAをグラビア印刷にて4g(固形分)/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0136】<硬化性樹脂組成物Aの組成>
硬化性樹脂組成物(東亜合成株式会社製、M-7100、3官能ポリエステルアクリレート):80部、イルガキュア184:1部、および酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤(混合比1/1):19部。

【0137】<印刷インキAの組成(茶、白)>
ポリウレタン(大日本インキ社製、バーノックEZL676):20質量部、顔料(茶、白):10質量部、酢

酸エチル・トルエン(1/1):60質量部、およびワックス等添加剤:10質量部。

【0138】得られた水圧転写用フィルムを30℃の水浴にプライマー塗工面が上になるようにして1分間放置後、活性剤(キシレン/メチルイソブチルケトン/3-メチル3-メトキシブチルアセテート/酢酸ブチル=50/25/15/10)35g/m²をフィルム上に散布した。更に10秒放置後、垂直方向から亜鉛メッキ製成形物(石油ファンヒーターハウジング)を押し当て、転写層を該亜鉛メッキ鋼板製成形物に転写した。転写後、成形物を水洗し、90℃で1分乾燥した。次にUV照射装置に2回サンプルを通すことにより、硬化性樹脂層を完全硬化させ、光沢のある硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0139】(実施例2)厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に、下記組成の硬化性樹脂組成物Bをコンマコーターにより塗工し、40g(固形分)/m²の硬化性樹脂層を塗工した後、紫外線を照射し予備硬化させた。予備硬化させた硬化性樹脂層の上に下記の処方の印刷インキBをグラビア印刷にて4g(固形分)/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷した。更に、プライマー混合物(P-1:P-2=9:1)を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0140】<硬化性樹脂組成物Bの組成>

硬化性樹脂組成物1(東亜合成株式会社製、M-7100):77.5部、硬化性樹脂組成物2(東亜合成株式会社製、M-8530、3官能ポリエステルアクリレート):2.5部、イルガキュア184:1部、および酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤(混合比1/1):19部。

【0141】<印刷インキBの組成(銀、黒)>

ポリウレタン(荒川化学社製、ポリウレタン2569):20部、顔料(銀、黒、赤):10部、酢酸エチル・トルエン(1/1):60部、およびワックス等添加剤:10部。

【0142】実施例1と同様に処理し、亜鉛メッキ製成形物(自動車模型)に硬化性樹脂層を転写し、UV照射して硬化させ、光沢のある硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0143】(実施例3)厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムを用い、その表面に下記組成の硬化性樹脂組成物Cをコンマコーターにより40g(固形分)/m²の硬化性樹脂層(完全硬化に要する紫外線照射量:200mJ/cm²)を塗工した後、紫外線を21μJ/cm²照射(完全硬化に要する紫外線照射量の0.011%に相当)して、予備硬化させた。予備硬化させた硬化性樹脂層の上に下記の処方の印刷インキCを

グラビア印刷にて4g(固形分)/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0144】<硬化性樹脂組成物Cの組成>

硬化性樹脂組成物1(UA-1):77部、硬化性樹脂組成物2(メタクリル酸アリル):3部、イルガキュア184:1部、酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤(混合比1/1):19部

【0145】<印刷インキCの組成(赤、白、黄)>

ポリウレタン(荒川化学社製ポリウレタン2569):20部、顔料(赤、白、黄):10部、酢酸エチル・トルエン(1/1):60部、およびワックス等添加剤:10部。

【0146】活性剤をキシレン15g/m²に変えた以外は、実施例1と同様に処理して、亜鉛メッキ製成形物(自動車模型)に硬化性樹脂層を転写し、UV照射して硬化させ、光沢のある硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0147】(実施例4)厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に下記組成の硬化性樹脂組成物Dをコンマコーターにより塗工し、40g(固形分)/m²の硬化性樹脂層を塗工した後、紫外線を照射し予備硬化させた。予備硬化させた硬化性樹脂層の上に下記の処方の印刷インキDをグラビア印刷にて4g(固形分)/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷し、水圧転写用フィルムを作成した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0148】<硬化性樹脂組成物Dの組成>

硬化性樹脂組成物1(日本化薬株式会社製、カラヤッドR-712、EO変性ビスフェノールFジアクリレート):50部、硬化性樹脂組成物2(東亜合成株式会社製、M-8530):30部、イルガキュア184:1部、および酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤(混合比1/1):19部。

【0149】<印刷インキDの組成(赤、青)>

ポリウレタン(荒川化学社製ポリウレタン2569):20部、顔料(赤、青):10部、酢酸エチル・トルエン(1/1):60部、およびワックス等添加剤:10部。

【0150】得られた水圧転写用フィルムを30℃の水浴に、プライマー塗工面が上になるようにして1分間放置後、活性剤(実施例1と同じ)35g/m²をフィルム上に散布した。更に10秒放置後、垂直方向から亜鉛メッキ鋼板製成形物(石油ファンヒーターハウジング)を押し当て、転写層を該亜鉛メッキ鋼板製成形物に転写

した。転写後、成形物を水洗し、110℃で15分乾燥した。次にUV照射装置に2回サンプルを通すことにより、硬化性樹脂層を完全硬化させ、光沢のある柄付き硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0151】（実施例5）厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの上に下記の硬化性樹脂組成物Eをコンマコーターにより塗工し、35g（固形分）/m²の硬化性樹脂層を形成した後、加熱炉（80℃）を通して予備硬化させた。次に下記の処方印刷インキEをグラビア印刷にて4g（固形分）/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0152】＜硬化性樹脂組成物Eの調整方法と組成＞
トリレンジイソシアネートをトリメチロールプロパンに対して1分子あたり3個反応させたポリイソシアネートに、ヒドロキシエチルメタクリレート（1分子あたり3個エステル化させた3官能ウレタンアクリレート：70部、イルガキュア184：1部、および酢酸エチル／メチルエチルケトン混合溶剤（混合比1／1）：29部。

【0153】＜印刷インキEの組成（銀、黒）＞
ポリウレタン（荒川化学社製、ポリウレタン2569）：20部、顔料（銀、黒）：10部、酢酸エチル・トルエン（1／1）：60部、およびワックス等添加剤：10部。

【0154】得られた水圧転写用フィルムを実施例4と同様に処理して、光沢のある柄付き硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0155】（実施例6）厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの上に、下記組成の硬化性樹脂組成物Fをコンマコーターにより塗工し、40g（固形分）/m²の硬化性樹脂層を形成した後、紫外線を照射し予備硬化させた。予備硬化させた硬化性樹脂層の上に下記の処方印刷インキFをグラビア印刷にて4g（固形分）/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0156】＜硬化性樹脂組成物Fの組成＞
硬化性樹脂組成物1（日本化薬株式会社製、カラヤッドR-712）：50部、硬化性樹脂組成物2（東亜合成株式会社製、M-8530）：22.5部、硬化性樹脂組成物3（東亜合成株式会社製、M-7100）：4.5部、硬化性樹脂組成物4（三菱レイヨン株式会社製、アクリル酸アリル）：3部、イルガキュア184：1部、および酢酸エチル／メチルエチルケトン混合溶剤

（混合比1／1）：19部。

【0157】＜印刷インキFの組成（赤、青）＞
ポリウレタン（荒川化学社製、ポリウレタン2569）：20部、顔料（赤、青、緑）：10部、酢酸エチル・トルエン（1／1）：60部、およびワックス等添加剤：10部。

【0158】得られた水圧転写用フィルムを実施例4と同様に処理して、光沢のある柄付き硬化皮膜を有する成形品を得た。

10 【0159】（実施例7）厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの上に下記の硬化性樹脂組成物Gをコンマコーターにより塗工し、29g（固形分）/m²の硬化性樹脂層を形成した後、加熱炉（80℃）を通して予備硬化させた。次に下記の処方印刷インキGをグラビア印刷にて4g（固形分）/m²の厚みで柄模様及びベタを3版で印刷した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

20 【0160】＜硬化性樹脂組成物Gの調整方法と組成＞
トルエン／酢酸エチル（1／1）混合溶媒100部にヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、スチレンをモル比で20／30／15／15／20の比で共重合したアクリルオリゴマー（質量平均分子量3,000）85部を加え、更にアクリルオリゴマーの水酸基価とほぼ当量のイソシアネート価のキシリレンジイソシアネートフェノール付加物とキシリレンジイソシアネートの3量体のフェノール付加物との混合物15部を加えた。

【0161】＜印刷インキG組成、黒、茶、白＞
ポリウレタン（大日本インキ社製、バーノックEZL676）：20質量部、顔料（黒、茶、白）：10質量部、酢酸エチル・トルエン（1／1）：60質量部、およびワックス等添加剤：10質量部。

【0162】得られた水圧転写用フィルムを30℃の水浴にプライマー塗工面が上になるようにして、1分間放置後、活性剤（実施例1と同じ）35g/m²をフィルム上に散布した。更に10秒放置後、垂直方向からプライマー処理済みの亜鉛メッキ鋼板製成形物（石油ファンヒーターハウジング）を押し当て、転写層を該亜鉛メッキ鋼板製成形物に転写した。転写後、成形物を水洗し、90℃で5分乾燥した。次に加熱処理（150℃、30分）を行い、硬化性樹脂層を完全硬化させ、光沢のある柄付き硬化皮膜を得た。

50 【0163】（実施例8）厚さ35μmのポリビニルアルコール樹脂フィルムの上に下記組成の硬化性樹脂組成物Hをコンマコーターにより40g（固形分）/m²の硬化性樹脂層（完全硬化に要する紫外線照射量：18

0 mJ/cm²) を塗工し、紫外線を 1.6 mJ/cm² 照射 (完全硬化に要する紫外線照射量の 0.89% に相当) して予備硬化させた。予備硬化させた硬化性樹脂層の上に下記処方の印刷インキ H をグラビア印刷にて 4 g (固形分)/m² の厚みの柄模様およびベタを 3 版で印刷した。更に、プライマー P-1 を乾燥塗膜の質量が 0.7 g/m² となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で 1 分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0164】＜硬化性樹脂組成物 H の組成＞

硬化性樹脂組成物 1 (UA-1) : 62 部、硬化性樹脂組成物 2 (UA-3) : 15 部、硬化性樹脂組成物 3 (メタクリル酸アリル) : 3 部、イルガキュア 184 : 1 部、酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤 (混合比 1/1) : 19 部

【0165】＜印刷インキ H の組成 (赤、青)＞

ポリウレタン (荒川化学社製ポリウレタン 2569) : 20 部、顔料 (赤、青) : 10 部、酢酸エチル・トルエン (1/1) : 60 部、ワックス等添加剤 : 10 部

【0166】活性剤をキシレン 15 g/m² とした以外は実施例 4 と同様にして、光沢のある柄付き硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0167】(実施例 9) 厚さ 35 μm のポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に下記組成の硬化性樹脂組成物 I を使用し、コンマコーターにより 35 g (固形分)/m² の硬化性樹脂層 (完全硬化に要する紫外線照射量 : 210 J/cm²) を塗工した後、紫外線を 150 μJ/cm² 照射 (完全硬化に要する紫外線照射量の 0.071% に相当) して、予備硬化させた。次に下記処方の印刷インキ I をグラビア印刷にて 4 g (固形分)/m² の厚みの柄模様およびベタを 3 版で印刷した。更に、プライマー P-1 を乾燥塗膜の質量が 0.7 g/m² となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で 1 分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0168】＜硬化性樹脂組成物 I の調整方法と組成＞

硬化性樹脂組成物 1 (UA-1) : 7 部、硬化性樹脂組成物 2 (UA-2) : 70 部、硬化性樹脂組成物 3 (メタクリル酸アリル) : 3 部、イルガキュア 184 : 1 部、酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤 (混合比 1/1) : 19 部

【0169】＜印刷インキ I の組成 (銀、黒)＞

ポリウレタン (荒川化学社製ポリウレタン 2569) : 20 部、顔料 (銀、黒) : 10 部、酢酸エチル・トルエン (1/1) : 60 部、ワックス等添加剤 : 10 部

【0170】活性剤をキシレン 15 g/m² とした以外は実施例 4 と同様にして、光沢のある柄付き硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0171】(実施例 10) 厚さ 35 μm のポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に下記組成の硬化性樹脂

組成物 J を使用し、コンマコーターにより 29 g (固形分)/m² の硬化性樹脂層 (完全硬化に要する紫外線照射量 : 240 mJ/cm²) を塗工した後、紫外線を 720 μJ/cm² 照射 (完全硬化に要する紫外線照射量の 0.3% に相当) して、予備硬化させた。次に下記処方の印刷インキをグラビア印刷にて 4 g (固形分)/m² の厚みの柄模様およびベタを 3 版で印刷した。更に、プライマー P-1 を乾燥塗膜の質量が 0.7 g/m² となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で 1 分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0172】＜硬化性樹脂組成物 J の調整方法と組成＞

硬化性樹脂組成物 1 (UA-2) : 60 部、硬化性樹脂組成物 2 (UA-3) : 17 部、硬化性樹脂組成物 3 (メタクリル酸アリル) : 3 部、イルガキュア 184 : 1.5 部、酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤 (混合比 1/1) : 18.5 部

【0173】＜印刷インキ J 組成、黒、茶、白＞

ポリウレタン (大日本インキ社製バーノック E Z L 676) : 20 質量部、顔料 (黒、茶、白) : 10 質量部、酢酸エチル・トルエン (1/1) : 60 質量部、ワックス等添加剤 : 10 質量部

【0174】活性剤をキシレン 15 g/m² とした以外は実施例 4 と同様にして、光沢のある柄付き硬化皮膜を有する成形品を得た。

【0175】(比較例 1) 厚さ 35 μm のポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に比較例 1 と同じ硬化性樹脂組成物 K を使用し、コンマコーターにより 29 g (固形分)/m² の硬化性樹脂層を形成した後、紫外線を照射して予備硬化させた。次に上記の処方の印刷インキ K をグラビア印刷にて 4 g (固形分)/m² の厚みで柄模様及びベタを 3 版で印刷した。更に、プライマー P-1 を乾燥塗膜の質量が 0.7 g/m² となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で 1 分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0176】＜硬化性樹脂組成物 K の組成＞

硬化性樹脂組成物 (東亜合成株式会社製、M-7100) : 40 部、イルガキュア 184 : 1 部、および酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶剤 (混合比 1/1) : 59 部。

【0177】＜印刷インキ K 組成、黒、茶、白＞

ポリウレタン (大日本インキ社製バーノック E Z L 676) : 20 質量部、顔料 (黒、茶、白) : 10 質量部、酢酸エチル・トルエン (1/1) : 60 質量部、およびワックス等添加剤 : 10 質量部。

【0178】得られた水圧転写用フィルムを 30℃の水浴にプライマー塗工面が上になるようにして、1 分間放置後、活性剤 (実施例 1 と同じ) 35 g/m² をフィルム上に散布した。更に 10 秒放置後、垂直方向からブラ

イマー処理済みの亜鉛メッキ鋼板製成形物（石油ファンヒーターハウジング）を押し当て、転写層を該亜鉛メッキ鋼板製成形物に転写することを試みたが、転写層が十分に活性化しなかったため、被転写物の3次元形状への追従が不足し、結果として転写できなかった。

【0179】（比較例2）厚さ35 μ mのポリビニルアルコール樹脂フィルム（表面に下記の硬化性樹脂組成物K（比較例1と同じ）を使用し、コンマコーターにより29g（固形分）/m²の硬化性樹脂層を形成した後、紫外線を照射して予備硬化させた。次に上記の処方

【0180】＜硬化性樹脂組成物Kの組成＞

硬化性樹脂組成物（東亜合成化学株式会社製、M-7100）：40部、イルガキュア184：1部、および酢酸エチル／メチルエチルケトン混合溶剤（混合比1／1）：59部。

【0181】＜印刷インキK組成、黒、茶、白＞

ポリウレタン（大日本インキ社製バーノックEZL676）：20質量部、顔料（黒、茶、白）：10質量部、酢酸エチル・トルエン（1／1）：60質量部、およびワックス等添加剤：10質量部。

【0182】（比較例3）厚さ35 μ mのポリビニルアルコール樹脂フィルム（表面に実施例3と同じ組成の硬化性樹脂組成物Cをコンマコーターにより40g（固形分）/m²の硬化性樹脂層（完全硬化に要する紫外線照射量：200mJ/cm²）を塗工し、2.6mJ/cm²を照射

m²の紫外線を照射（完全硬化に要する紫外線照射量の1.3％に相当）して予備的に硬化させた。次に上記の処方の印刷インキJ（実施例10と同一組成）をグラビア印刷にて4g（固形分）/m²の厚みの柄模様およびベタを3版で印刷した。更に、プライマーP-1を乾燥塗膜の質量が0.7g/m²となるように、コンマコーターを用いて塗工し、75℃のオープン中で1分間乾燥した後、室温まで冷却し、水圧転写用フィルムを作成した。

【0183】＜硬化性樹脂組成物Cの組成＞

硬化性樹脂組成物1（UA-1）：77部、硬化性樹脂組成物2（メタクリル酸アリル）：3部、イルガキュア184：1部、酢酸エチル／メチルエチルケトン混合溶剤（混合比1／1）：19部

【0184】＜印刷インキJ組成、黒、茶、白＞

ポリウレタン（大日本インキ社製バーノックEZL676）：20質量部、顔料（黒、茶、白）：10質量部、酢酸エチル・トルエン（1／1）：60質量部、ワックス等添加剤：10質量部

【0185】得られた水圧転写用フィルムを30℃の水浴に、プライマー塗工面が上になるようにして1分間浮かべ、活性剤（キシレン）15g/m²を転写層上に散布した。更に10秒放置後、垂直方向から亜鉛メッキ鋼板製成形物（石油ファンヒーターハウジング）を押し当て、転写層（T）を該亜鉛メッキ鋼板製成形物に転写することを試みたが、転写層が十分に活性化できず転写できなかった。

【0186】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
架橋密度 (mol/cm ³)	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁴	8 × 10 ⁻⁴	8 × 10 ⁻⁶
71%伸長時 の引張り応力	28N	39N	31N	33N	19N
プライマー	P-1	P-1:P-2 (9:1)	P-1	P-1	P-1
転写性	○	○	○	○	○
密着性	10	10	10	10	10
耐引掻き傷性	2H	3H	2H	2H	2H
表面光沢	86	88	90	83	84
耐擦傷性	90%	90%	97%	91%	92%
耐洗剤性	87%	87%	94%	86%	85%
熱水処理後 の密着性	○	○	○	○	○
熱水処理後の 光沢保持率	92%	92%	98%	93%	92%

【0187】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
架橋密度 (mol/cm ³)	1 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻⁶	7 × 10 ⁻⁴
71%伸長時 の引張り応力	21N	24N	39N	19N	28N
プライマー	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
転写性	○	○	△	○	△
密着性	10	10	6	10	8
耐引掻き傷性	2H	3H	H	2H	H
表面光沢	85	83	82	91	84
耐擦傷性	90%	90%	95%	96%	93%
耐洗剤性	89%	88%	93%	94%	91%
熱水処理後 の密着性	○	○	△	○	△
熱水処理後の 光沢保持率	91%	91%	96%	98%	94%

【0188】

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
架橋密度 (mol/cm ³)	8 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻⁷	8 × 10 ⁻⁴
71%伸長時 の引張り応力	45 N	13 N	33 N
プライマー	P-1	塗工 できず	なし
転写性	×	—	○
密着性	—	—	○
耐引掻き傷性	—	—	—
表面光沢	—	—	—
耐擦傷性	—	—	—
耐洗剤性	—	—	—
熱水処理後 の密着性	—	—	—
熱水処理後の 光沢保持率	—	—	—

【0189】実施例1～10及び比較例1～3の結果を表1～3に示す。実施例1～10はいずれも光沢があり、密着性に優れ、かつ耐擦傷性、耐薬品性などの保護層として十分な表面特性を有する成形品が得られたが、比較例1～3は、満足な裝飾成形品が得られなかった。

【0190】実施例8で示した芳香族（ポリ）アルキレングリコール系ウレタン（メタ）アクリレート（UA-1）を固形分換算で80%、脂肪族（ポリ）アルキレングリコール系ウレタン（メタ）アクリレート（UA-

3）を20%の割合で配合した場合は、実施例3で示した転写性、密着性、耐引掻き傷性がやや低下した。また実施例10で示した芳香族（ポリ）アルキレングリコールアルキレングリコール系ウレタン（メタ）アクリレート（UA-2）を固形分換算で80%、脂肪族（ポリ）アルキレングリコール系ウレタン（メタ）アクリレート（UA-3）を20%の割合で配合した場合は、実施例9で示した転写性、密着性、耐引掻き傷性がやや低下した。

10 【0191】

【発明の効果】本発明は、被転写体への十分な水圧転写性を有しながら、耐擦傷性や耐薬品性などの優れた表面特性を有する硬化性樹脂層、印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る裝飾層、被転写体と裝飾層とに良好な密着性を有するプライマー層を被転写体に同時に水圧転写でき、かつフィルム表面にべたつきがなく、ロール巻き取りによる保存と流通が可能な水圧転写用フィルムと、該水圧転写用フィルムを用いる、優れた表面特性の硬化樹脂層と意匠性に富む裝飾層とを有する裝飾成形品の製造方法を提供できる。

20

【0192】本発明の水圧転写用フィルム並びにそれを用いる裝飾成形品の製造方法は、硬化性樹脂層、裝飾層およびプライマー層を被転写体に一度の水圧転写によって、付与することができ、工程や設備を簡略化することができる。また、本発明の水圧転写用フィルム並びにそれを用いる裝飾成形品の製造方法は、被転写体の表面が裝飾層との密着性が低い場合であっても、転写するプライマー層により両者を強固に密着させることができ、裝飾層や硬化樹脂層が剥がれにくい、丈夫な裝飾成形品を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3B005 EA01 EB01 EB05 EC02 EC04
EC11 FA04 FA12 FB02 FB13
FC08Y FC08Z FC09Y FC09Z
FD04Y FD04Z FD10Y FD10Z
FG07Z GA22 GA28 GB01
GC02 GC08